

Dialog000310.LOG

Forming PN junction of zinc-chalcogenide crystal for blue LED - by arranging N-type crystal contg. selenium and/or sulphur in open reacting vessel, diffusing Group-I element in crystal NoAbstract Dwg 1, 2/4

Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 2094672	A	19900405	JP 88247189	A	19880930		199020 B

Priority Applications (No Type Date): JP 88247189 A 19880930

Title Terms: FORMING; PN; JUNCTION; ZINC; CHALCOGENIDE; CRYSTAL; BLUE; LED; ARRANGE; N; TYPE; CRYSTAL; CONTAIN; SELENIUM; SULPHUR; OPEN; REACT; VESSEL; DIFFUSION; GROUP-I; ELEMENT; CRYSTAL; NOABSTRACT

Derwent Class: L03; U11; U12

International Patent Class (Additional): H01L-021/36; H01L-033/00

File Segment: CPI; EPI

1/5/5

DIALOG(R) File 352:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003453206

WPI Acc No: 82-06385E/198204

Semiconductor junction made in monocrystalline binary cpd. - esp. zinc selenide which is doped with gold to form LED emitting blue light

Patent Assignee: NISHIZAWA J (NISH-1)

Inventor: NISHIZAWA J

Number of Countries: 005 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
FR 2484703	A	19811218					198204 B
GB 2081011	A	19820210	GB 8117956	A	19810611		198206
JP 57007171	A	19820114	JP 8081212	A	19800616		198208
DE 3123232	A	19820408	DE 3123232	A	19810611		198215
US 4389256	A	19830621					198327
DE 3123232	C	19831229					198402
GB 2081011	B	19841128					198448
JP 87005338	B	19870204					198708

Priority Applications (No Type Date): JP 8081212 A 19800616

Patent Details:

Patent	Kind	Lat	Pg	Filing Notes	Application	Patent
FR 2484703	A		13			

Abstract (Basic): FR 2484703 A

A pn junction is made in a monocrystalline semiconductor cpd. of type II-VI and with one type of conductivity, pref. n-type; this crystal is obtd. by the cooling of a liq. phase. The monocrystal is placed in an inert atmos. for the diffusion of a dopant of opposite conductivity into the crystal; and the dopant is pref. gold.

The monocrystal is pref. ZnSe heated to 300-400 deg. C in an argon atmos. so gold can be diffused into the crystal or form an alloy in the crystal. The ZnSe is pref. grown from a liq. phase while keeping the pressure of Se vapour at a specified value; and the ZnSe is pref. heated before the pn junction is formed.

LEDs emitting light with a wavelength below 550 nm can be obtd. e. g. blue-violet.

Title Terms: SEMICONDUCTOR; JUNCTION; MADE; MONOCRYSTAL; BINARY; COMPOUND; ZINC; SELENIDE; DOPE; GOLD; FORM; LED; EMIT; BLUE; LIGHT

Index Terms/Additional Words: DIODE

Derwent Class: L03; U11; E12

International Patent Class (Additional): C30B-011/00; C30B-029/48; C30B-031/00; H01L-021/36; H01L-033/00

File Segment: CPI; EPI

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭57-7171

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 L 33/00

21/208

識別記号

厅内整理番号

7739-5 F

7739-5 F

⑬ 公開 昭和57年(1982)1月14日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ ZnSePn接合の製造方法

⑮ 発明者 伊東一臣

足利市利保町1020番地新山団地

7号館48号

⑯ 特 願 昭55-81212

⑰ 出 願 昭55(1980)6月16日

⑱ 発明者 西澤潤一

仙台市米ヶ袋1丁目6番16号

仙台市米ヶ袋1丁目6番16号

明細書

1. 発明の名称 ZnSePn接合の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 溫度差法液相成長法によって製作されたn形の実質的にZnSeである単結晶を基板結晶としアクセプタ不純物を合金または拡散により導入してPn接合を得る方法において前記導入するアクセプタ不純物が金であり前記導入を不活性ガス中で行うことを特徴とするZnSePn接合の製造方法。

(2) 前記温度差法液相成長においてSeの蒸気圧を所定の値に制御することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のZnSePn接合の製造方法。

(3) 前記導入の温度が400°Cから300°Cの範囲から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第2項記載のZnSePn接合の製造方法。

(4) 前記n形のZnSe単結晶を得るために温度差法液相成長で製作されたZnSe単結晶をPn

接合の形成に先だって虫鉛中で熱処理することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項記載のZnSePn接合の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は半導体Pn接合の製造方法に関し、特にZnSePn接合の製造方法に関する。

I-VI化合物半導体は通常の方法で作られたものはPn接合を製作することが極めて困難である。すなわちZnSe結晶の場合にはn形結晶はドナ不純物の添加およびZn雰囲気中での熱処理によってp形結晶が得られる。しかしながらp形結晶を得ようとしてアクセプタを結晶成長に際してあるいはn形結晶中に不純物拡散や合金法により導入しようとするもアクセプタ不純物の量に応じてドナとしてふらまう欠陥が生じて補償されてしまう。いわゆる自己補償効果を生ずる。この欠陥はZnSeの場合Seの蒸気圧が大なため生ずるSe空格子点あるいはその複合体である。このような自己補償効果の結果、結晶はp形であるか又は非常な高抵抗体と

なり、実用的な△形領域が得られなかつた。本願発明はこのようないーⅣ化合物で通常見られる欠点を克服し、実用的なPn接合を製造する方法を与えるものである。まず基板用ZnSe結晶としては同一出願人の特許願「ⅠーⅣ族化合物半導体の結晶成長法」に掲載されているようなSe蒸気圧を制御した温度差法液相成長法で製作した単結晶基板を用いることが望ましい。

すなわちこの方法によればPn接合製造のための基板結晶中のSe空格子点の密度を、あらかじめ拡散せんとする不純物の密度よりも低くあるいは同程度にしておくことができる。

成長浴液としてはTeを主成分として用いた場合は結晶中に少量のTeを含有するが熱処理中の変化はごくわずかなので実質的にZnSe結晶とみなし得る。1000℃以下で成長した場合Te含有量は1%以下にできる。しかがって基板のZnSe結晶中のストイキオメトリ(化学量論的組成)からのずれは通常のブリッジマン法で得られた結晶のそれに比して著しく小さい。

一つの方法としては結晶成長に際してドナ不純物を添加することであるが、そうすると拡散によりPn接合を製作しようとした場合ドナ不純物量を非常に低くしないとこれを補償してあまりある△形領域を形成することは困難となる。そこで一つの方法として無添加で蒸気圧制御法で得られた結晶を一たん比較的低温でZnメルト中で熱処理して少しストイキオメトリからのずれをSe欠乏側へシフトさせて△形低抵抗結晶を得る。具体的にはZnメルト中で900℃あるいはそれ以下で約一日熱処理する。その結果△形で11~12Ωcmの比抵抗の結晶が得られる。この場合、折角Se空格子点の少ない結晶をZn中熱処理で再び増して△形としている欠点はあるが、△形不純物を残留不純物としてしか含んでいないので、その後のアクセプタ不純物拡散あるいは合金を低密度で行えるという長所をそなえている。△形領域の比抵抗をもつと高くするという犠牲によってさらにストイキオメトリからのずれの少ない△形基板を得ることができ

Se蒸気圧制御された結晶中のSe空格子点の密度 $n_V$ と蒸気圧制御されずに作られた結晶中のSe空格子点の密度 $n_V^0$ の比はおよそ

$$n_V/n_V^0 \approx P_{Se}^0/P_{Se}$$

で与えられる。 $P_{Se}$ は蒸気圧制御法におけるSe蒸気圧、 $P_{Se}^0$ はSe蒸気圧を加えないときのいわゆる平衡圧である。たとえば同じ900℃で蒸気圧制御せずにZnSeを温度差法液相成長したとき $P_{Se}^0$ は0.1 Torr以下また900℃で加えうるSe蒸気圧は10<sup>3</sup> Torr以上だから前記式の比はおよそ10<sup>4</sup>に達する。一方ブリッジマン法でZnSeを成長する場合は融点1500℃で近くで成長するので一層ストイキオメトリからのずれは著しいのでとうていPn接合の製作に適さない。ところでこのようにして製作されたZnSe結晶は不純物添加を行わない場合には非常に高抵抗であり、△形基板結晶として必要な比抵抗10Ωcm以下の値が得られない。これはZnSeの真性キャリア密度は室温では著しく低いので当然のことである。△形結晶を得るには

る。たとえばZnメルト中で800℃~600℃で熱処理すれば比抵抗は前記より高くなるが△形結晶として使用し得る。

Zn中熱処理に際して意識的にZnメルト中にアクセプタたとえばBiを投入しておき△形基板結晶中のバックグラウンド不純物が主としてアクセプタであるようにしておくることはその後のアクセプタ拡散または合金において容易に△形にできるという長所がある。たとえば900℃でZn中で熱処理する場合Znメルト中に若干量のBiを添加しておく。

次に、このようにして得られた△形結晶に不純物拡散法または合金法によってアクセプタ不純物を導入する。導入する不純物としては、たとえばAuを用いる。第一回のように基板の一つの面にSnを5%含むInを乗せ反対面にはAuを蒸着する。

しかるのち基板を入れた石英管を真空中に引き超純度アルゴンガス(SN)を流し400℃~300℃の温度で留ましくは350℃~330℃にた

とえば 3 分間ほど保持し餘命する。

このようにして Au をアクセプタとして Pn 接合が形成されるとその I-V 特性は第 2 図のようになり順方向立上り電圧は 20 V 以上である。ところが、Pn 接合が形成されないでただ単に Au がショットキー接合として働くと順方向の立上り電圧は 0.7 V 程度に下る。また Pn 接合が形成されると順方向に電流を流した状態で発光を生ずるがショットキー接合では順方向での発光は観測されないからその区別は容易である。

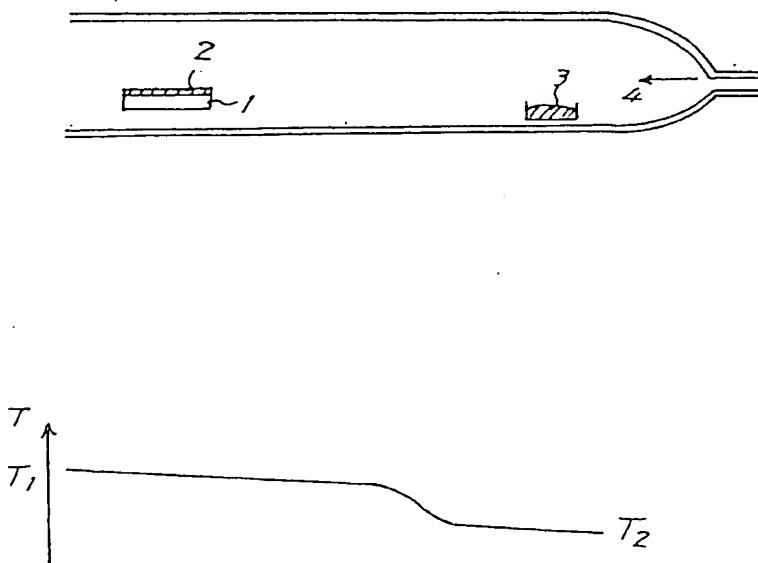
アルゴンガスを使う理由は Au の合金又は拡散中に結晶中より Se が蒸発しストイキオメトリからのがれが大きくなることを防ぐことにある。アルゴンガスによっては本質的には Se の分圧は制御されないが、大気圧程度の不活性ガスの下では実際上 Se の蒸発は相当有効にさえられるのである。したがってアルゴンに限らず N<sub>2</sub>などの他の不活性ガスでもよいわけである。ただし反応性が極めて少いという点でアルゴンはすぐれている。

アルゴンはすぐれている。

第 1 図のよう At を成長中流していく方法がある。第 1 図 1 は基板 ZnSe の結晶、2 は金蒸着膜であり、3 は At ガスの流れを示す。この際 3 に示すように Se のベセルを温度  $T_2$  の所におき At 中に Se の分圧が加わるよりにするとなおよい。 $T_2$  はかならずしも  $T_1$  より低くなくともよくたとえば  $T_1 = 350^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 400^\circ\text{C}$  でもよい。また成長系はアルゴンを流すかわりに封じ切りの石英管中に第 1 図と同様に基板結晶、Se 溶液を配してアルゴンを 1 気圧で封入してもよい。この効果も合金又は拡散温度が高くなり Se 蒸気圧が高くなると効力が低下するからできるだけ低温で行われることが望ましい。たとえば Au をアクセプタ不純物とするときは  $350^\circ\text{C} \sim 380^\circ\text{C}$  という低温で Pn 接合が形成できる利点がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は Pn 接合の製造方法を示す概略図と温度分布を示す図である。



第 1 図

THIS PAGE BLANK (USPTO)